

Mo 和 W 对镍基单晶高温合金组织和关键性能的影响研究进展

程 远, 赵新宝, 岳全召, 夏万顺, 谷月峰, 张 泽

(浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 镍基单晶高温合金因其优异的高温性能而广泛应用于航空发动机涡轮叶片的制备。经过几十年的发展, 国外已发展至第 6 代镍基单晶高温合金, 合金体系中的 Re 和 Ru 等贵金属元素的含量也不断增加。贵金属元素的添加导致合金的成本和密度上升, 对合金的研制和批量商业化应用不利。Mo 和 W 作为较低成本的强化元素, 在镍基单晶高温合金中发挥了重要的作用, 相关作用机理已有较为广泛的研究, 简单综述了 Mo 和 W 在镍基单晶高温合金中对微观结构, 包括元素分布、 γ/γ' 两相结构、组织稳定性等方面, 以及高温持久性能、凝固缺陷和抗氧化及抗热腐蚀性等的影响, 并提出了未来潜在的研究方向。

关键词: 镍基单晶高温合金; Mo; W; 微观组织; 蠕变变形

中图分类号: TG132.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2599-13

镍基单晶高温合金具有优良的高温力学性能、抗氧化性和耐蚀性能等, 被广泛地应用在燃气轮机和航空发动机的高压涡轮叶片中^[1-3]。镍基单晶高温合金的基本组织结构由完全共格的面心立方结构 (fcc) 的 γ 相以及 $L1_2$ 的 γ' 相组成, 其优异的高温性能取决于 γ' 相的沉淀强化作用和难熔元素的固溶强化作用。因此, γ' 相的体积分数常常维持在比较高的范围, 一般在 60%~70%^[2]。为了进一步改善合金的高温性能, Mo、W、Re 和 Ru 等具有显著固溶强化作用的元素不断被加入单晶合金体系中, 用以提高合金的蠕变抗力和组织稳定性。在新型高代次单晶合金的设计和结构调控中, 这些难熔元素的含量不断得到优化, 其强化机制和相互作用规律逐渐展示出来^[4]。

Mo 和 W 是典型的固溶强化元素^[5-9], 其协同作用对合金的组织和性能有显著影响。镍基单晶高温合金至今已发展至第 5 代和第 6 代^[10-11], 表 1 列出了部分不同代次单晶高温合金的成分^[10-12]。高代次合金的特点是贵金属元素 Re 和 Ru 含量较高, 主要是因为 Re 可以显著提高合金的蠕变抗力, 配合 Ru 的添加来维持长时服役过程中的组织和性能的稳定^[13-17]。但是高 Re、Ru 的使用显著提高了合金的原料成本, 不利于合金的商业化推广。因此, 通过探索元素的强化机制, 寻求替代或匹配原则, 实现低成本化是合金设计

的一个重要方向。Mo 作为一种强化元素, 密度接近 Ni 基体^[18], 且成本远远低于 Re 和 Ru 等贵金属元素。在部分低密度低成本的新型单晶高温合金研究中, Mo 的含量甚至高达 7%~10% (质量分数)^[19-21]。W 同样是低成本的基体强化元素^[22], 一些研究往往将 Mo 和 W 2 种元素一起进行讨论和调整^[23-24], 以期实现 Mo 代 W 或者减少 Re 的添加^[24-26]。W 和 Mo 具有较大的原子半径和较慢的扩散速率, 具有较高的固溶强化作用, 是减少 Re 含量的关键替代元素, 其耦合调整有望实现在降低合金成本的同时维持合金的高温性能。

本文总结了 Mo 和 W 对单晶高温合金中元素的分布、 γ/γ' 两相结构、长时间高温服役下的组织稳定性、高温持久性能、凝固缺陷以及抗氧化和抗热腐蚀性的影响, 以及潜在的作用机理, 并对相关研究作出了展望。

1 Mo 和 W 的分布规律

1.1 Mo 和 W 在枝晶尺度的分布

在单晶高温合金凝固过程中往往会形成“十字花”状枝晶结构, 由于 Mo 和 W 对合金凝固特征温度的影响规律不同以及元素偏析的作用规律不同, Mo 和 W 也倾向于分布在枝晶的不同位置。通常高熔点元素倾向于偏析于先凝固的位置, 即枝晶干处, 成为负偏析

收稿日期: 2022-05-28

基金项目: 国家自然科学基金 (9196201, 52101155); 浙江省杰出青年基金 (LR22E010003); 浙江省重点研发计划 (2020C01002); 浙江省属基本科研业务费专项资金 (2021XZZX011); 国家科技重大专项 (J2019-III-0008-0051)

作者简介: 程 远, 男, 1998 年生, 博士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, E-mail: chengyuan@zju.edu.cn

表 1 部分不同代次单晶高温合金的主要成分

Table 1 Composition of different generations of superalloys (wt%)^[10-12]

Generation	Brand	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Al	Ti	Hf	Ru
1st	PWA1480	10.0	5.0	-	4.0	12.0	-	5.0	1.5	-	-
2nd	CMSX-4	6.5	9.0	0.6	6.0	6.5	3.0	5.6	1.0	0.1	-
3rd	Rene N6	4.2	12.5	1.4	6.0	7.2	5.4	5.75	-	0.15	-
4th	TMS-138	3.2	5.8	2.9	5.9	5.6	5.0	5.8	-	0.1	2.0
5th	TMS-162	3.2	5.8	3.9	5.8	5.6	4.9	5.8	-	0.1	6.0
6th	TMS-238	4.6	6.5	1.1	4.0	7.6	6.4	5.9	-	0.1	5.0

元素；低熔点元素倾向于偏析在枝晶间处，被称为正偏析元素。如图 1a 和 1b 给出的元素分布^[24]所示，Mo 常常倾向于偏聚在枝晶间区域，但偏析行为较轻，而 W 倾向于分布在枝晶干区域^[27-30]。图 1c 给出了一种含 1%Mo 和 2.1%W（质量分数）的单晶合金中的元素偏析系数^[23]，偏析系数大于 1 的聚集在枝晶干，反之

则在枝晶间，偏析系数越接近于 1 则分布越均匀；Mo 的偏析系数较接近于 1，偏析较轻，而 W 的偏析系数显著大于 1，仅次于 Re，偏析较为显著^[5]。在单晶高温合金的定向凝固过程中，Mo 和 W 对合金的凝固特征温度有显著影响，与其分布位置也相关。图 2 展示了 W 和 Mo 等元素在不同 Ni-X（X 指代不同的元素）

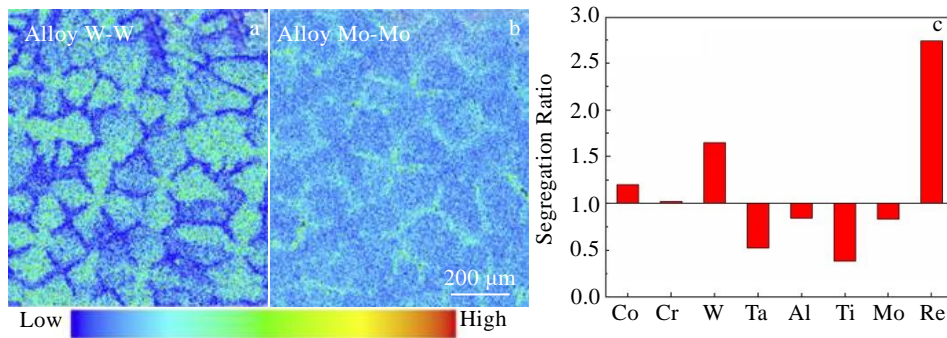


图 1 W 在 W 基合金凝固时和 Mo 在 Mo 基合金凝固时在枝晶间和枝晶干的分布；一种含 Mo 和 W 的单晶高温合金中的元素偏析系数
Fig.1 W and Mo EPMA mappings for W-based alloy and Mo-based alloy^[24]. (a) W segregates to dendritic region and (b) Mo segregates to interdendritic region; (c) segregation ratio of elements in a Ni-based single crystal superalloy containing 1wt% Mo and 2.1wt% W^[23]

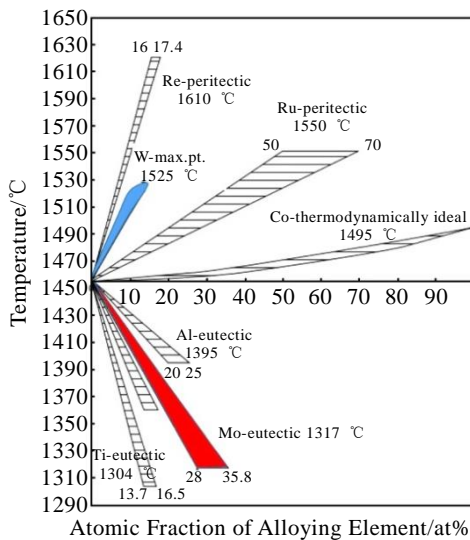


图 2 Ni-X 二元体系的固相线和液相线

Fig.2 Solidus and liquidus lines for the Ni-X binary alloys^[1,4]

二元体系中引起的相图固相线和液相线的变化^[1,4]，W 在 Ni-W 二元体系中使固相线和液相线升高，而 Mo 在 Ni-Mo 二元体系中降低固相线和液相线，有研究者也观察到 Mo 和 W 在复杂单晶体系中对固相线和液相线也存在类似的影响规律^[31-32]。Mo 通常降低固相线和液相线温度，偏析于枝晶间；而 W 提高液相线温度，在凝固过程中倾向于聚集在先凝固的区域，即枝晶干^[24,33-34]。

通过元素间的相互作用，可以改变元素的偏析行为。有研究表明 Mo 可以减轻 W 和 Re 的偏析行为^[24,35-37]，而 Ru 的添加可以有效减缓 Mo 和 W 的偏析行为^[38-39]。不同元素的偏析行为受元素间的协同作用影响，尤其是不同原子 d 电子之间的相互作用^[34]，Mo 和 W 与其他元素之间可以通过 d 电子之间的作用影响不同元素偏析行为。

此外, 当 Mo 和 W 的含量达到一定程度时, 一些富 Mo/W 相会在凝固过程中析出。在一些 Ni-Al-Cr-W 和 Ni-Al-W 合金中, 观察到了富 W 相的析出^[40-41], 在高 Mo 合金中也观察到富 Mo 的 Ni₃Mo 相的析出^[24,42-43]。单晶高温合金凝固的最后阶段形成的是 γ/γ' 共晶, 在共晶区域往往 W 和 Mo 的含量很低; 但 Mo 倾向于在凝固末期的枝晶间区域富集, 因此富 Mo 相也在凝固最后阶段析出, 常在共晶或粗大 γ' 相附近观察到^[44]。高 W 合金中, Mo 和 W 会被排到周围的剩余液相中造成富集, 进而形成富 Mo/W 相^[45-46]。与共晶组织一样, 这些富 Mo/W 相可以通过合适的固溶热处理而消除^[47], 但是在进行成分设计时, 仍需注意 Mo 和 W 的含量, 尽量避免富 Mo/W 相的析出。

1.2 Mo 和 W 在 γ 和 γ' 两相之间的分配

由于在 γ 和 γ' 两相中的溶解度不同, Mo 和 W 在 γ 和 γ' 两相内的浓度是存在差异的。一些三元或者其他的简单合金体系中, Mo 和 W 倾向于分配在 γ' 相^[32,48]。有研究表明, Mo 和 W 在简单体系中的分配行为受到其本身的浓度的影响^[49], 这可能与 Mo 和 W 在两相中的溶解度有关。Chen 等人^[50]通过计算指出, 将 γ 相中的 Ni 替换为 Mo 或 W 后, 体系能量升高, 可能是 Mo 和 W 在 γ 相中的溶解度并不高的原因。在一般的多组

元单晶合金中, Mo 主要分配在 γ 相中, 但 W 在不同单晶合金体系中的分配倾向性不明显^[51]。不同元素的分配行为存在竞争现象, Ta、Ru 和 Co 等元素会与 Mo 或 W 相互作用, 从而影响其分配行为^[52]。

图 3a 和图 3b 展示了 γ 相和 γ' 相的晶格结构^[1]。当 Mo 和 W 固溶在 γ 相中时, 对应的原子随机占据 fcc 的原子位置^[53]; 但是在 γ' 相中有 2 种不同的原子占位: Ni 位和 Al 位。Mo 和 W 在 γ' 相中都倾向于占据 Al 位^[52,54-55], 这个现象与原子 d 电子间的相互作用和应变能有关。相比于 Ni, Al 原子具有更大的原子半径, 因此原子半径较大的 Mo 和 W 更加倾向于替代 Al, 从而造成的弹性应变能更小。此外, 计算发现具有不到半满状态的 d 轨道的元素更容易占据 Al 的位置^[54,56], Mo 和 W 同样较为符合该条件, 倾向于占据 Al 的位置。

元素之间的协同作用可以影响元素在两相的分配行为, 主要存在 2 种机制。一方面, 其他元素占据 γ' 相晶胞中的 Al 位, 影响 Mo 和 W 2 种元素在 γ' 相和 γ 相中的分配。Amouyal 等人^[57-58]在简单合金体系中研究发现, 在 γ' 相中 Ta 替换 Al 位的能量更低, 比 W 替换 Al 位更加容易, 因此 Ta 的添加会使 γ' 相中的 W 含量下降, 如图 4a 所示。另一方面, 原子 d 电子间的相互作用可以影响元素之间的结合力。Mo 和 W 都具有

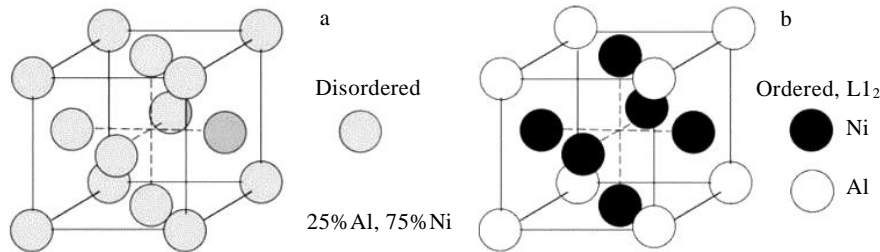


图 3 镍基单晶高温合金中 γ 和 γ' 相的晶体结构

Fig.3 Atomic models of γ phase (a) and γ' phase (b) in Ni-based single crystal superalloys^[1]

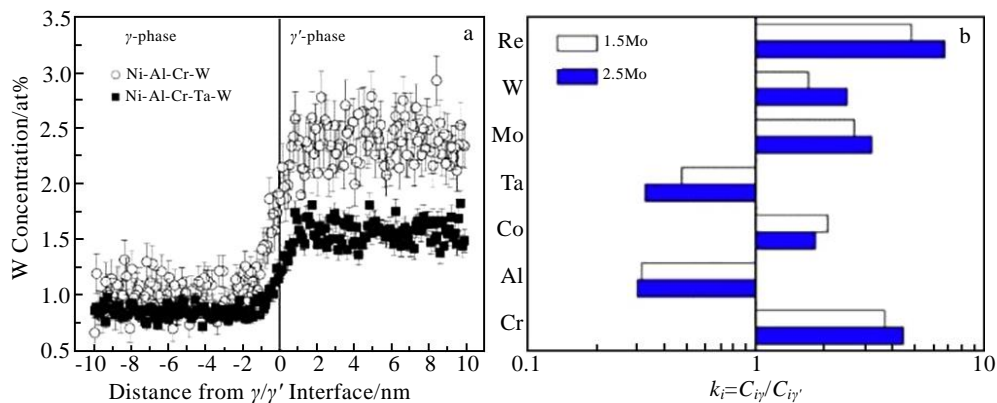


图 4 Ta 和 Mo 对单晶高温合金中元素分配的影响

Fig.4 Influences of Ta and Mo on the elemental partitioning behavior in single crystal superalloys: (a) influence of Ta addition on W concentration across the γ/γ' interfaces^[58]; (b) partitioning behaviors of various alloying elements in the alloys containing different Mo content^[59]

半满或者不到半满的 d 轨道,这有利于与其他原子之间的相互作用,通过这种电子相互作用将其他元素拉入 γ' 相或 γ 中,从而改变其他元素的分配行为。因此,通过 Mo 的添加可以提高 W、Re 和 Cr 等元素在 γ 相中的含量,从而改变其分配行为^[59-60],如图 4b 所示。有报道指出, Ru 对 Mo 和 W 以及其他元素的分配行为也会产生类似影响,产生所谓的“逆分配”效应,使 γ' 相中 γ 相形成元素含量上升^[61-63]。也有研究称 Mo 和 W 可以与 Ru 之间产生类似成键的效应,造成这 2 种元素的分配行为产生变化^[64]。

Mo 和 W 在 γ/γ' 界面存在聚集的倾向。在 Ni-Al-X 三元合金体系中,像 Mo 和 W 这样在 γ' 相中倾向于占据 Al 位的元素,倾向于在 γ/γ' 界面 γ 相一侧产生聚集^[65],但是在复杂多组元合金体系中界面聚集现象更为复杂。有研究观察到 γ/γ' 界面附近具有更高的 W 含量^[66-67],高 W 含量可以降低 γ/γ' 界面能,从而 W 倾向于聚集在界面附近以降低体系能量^[68-69],在 γ 相靠近界面的地方还观察到了一些重元素 Re 或者 W 的团簇^[70]。Shu 等人^[71]指出 Mo 的扩散速度比 W 快,在 γ' 相粗化的过程中更不容易在界面处聚集。因此,需进一步考察 W 和 Mo 在单晶高温合金的 γ/γ' 两相及界面附近的分配规律,以进一步探明其对合金粗化或筏排化过程的影响。

2 Mo 和 W 对微观组织的影响

2.1 枝晶结构

枝晶间距通常对元素的枝晶偏析有显著的影响。液固界面温度梯度不变的情况下,枝晶间距越小,元素在枝晶之间的扩散距离越短,元素偏析越轻^[72-73]。经研究,小范围内调整 Mo 和 W 含量之比,对枝晶间距无明显影响^[23],而将合金中较高含量的 W 替换为 Mo 会使合金枝晶间距略微上升^[24]。在单晶合金制备工艺参数相同的情况下,枝晶间距通常与元素在液相中的扩散速率以及合金的凝固区间相关,凝固区间越大,枝晶间距也越大^[23,74]。在镍基单晶高温合金中,Mo 的添加倾向于降低液相线和固相线,W 的影响规律则相反,其中 Mo 的添加还可能明显扩大凝固区间,从而对枝晶间距产生影响^[24,34]。

2.2 γ/γ' 两相结构

γ/γ' 两相结构对单晶高温合金力学性能有非常关键的作用,Mo 和 W 的添加除了可以固溶强化 γ 相,也可以影响 γ' 相的体积分数和形貌特征。在 Ni-Al-Cr 三元合金中,W 的添加提高了 γ' 相的总含量^[75-76],其主要是因为高 W 合金通常具有较高的 γ' 相固溶温度^[32,77],冷却过程中 γ' 相也在较高温度下开始析出,从而析出

更高含量的 γ' 相。有些研究者也称 Mo 可以促进 γ' 相的析出^[78-79],然而 Mo 并不是 γ' 相形成元素,其结果和机理仍不清楚。

Mo 和 W 对单晶高温合金中 γ' 相尺寸具有一定的影响。在合金体系中,Mo 和 W 往往被认为是减小 γ' 相尺寸的元素^[75,80]。 γ' 相尺寸主要受到元素扩散的影响,元素扩散越慢, γ' 相的长大速率越小。在多组元合金体系中,Mo 和 W 会与 Re、Cr 以及 γ' 相形成元素 Al 等其他元素相互作用,降低它们的扩散速率^[75-76,78,81],从而抑制 γ' 相生长。Mo 和 W 的扩散速率相对低于其他合金元素^[5-6,32],一定程度也限制 γ' 相的长大。由于元素间的相互作用,Mo 和 W 对 γ' 相尺寸方面的影响可能较为复杂,Mo 和 W 同时调整或者与其他慢扩散元素(例如 Re)共存时^[82-85],结论和作用机理都会有一定差异。

γ 和 γ' 两相晶格常数非常接近,但仍存在一定程度的晶格错配,这种晶格错配对 γ' 相形貌以及机械性能有显著的影响。当晶格错配接近于 0 时,错配产生的错配应力很小, γ' 相倾向于呈球形;当错配应力较大时, γ' 相变为立方状^[86]。前面已提到 Mo 倾向于分配在 γ 相中,增大 γ 相的晶格常数,从而使错配度绝对值增大^[59,87-91],因此可以使 γ' 相立方度上升。图 5 展示了晶格错配以及 γ/γ' 两相晶格常数随着 Mo 含量变化的变化趋势,Mo 含量的增加增大了 γ 相晶格常数,而 γ' 相晶格常数几乎不变,导致错配度变得更负,绝对值更大。W 的添加也会增大 γ 相和 γ' 相晶格常数,但 W 在两相中的分配并无明显的倾向性,因此可能对错配度没有明显的影响^[92]。

2.3 组织稳定性

在长时间高温服役的过程中,拓扑密堆积相(TCP)会在镍基单晶高温合金中析出,而 TCP 相的析出通常不利于高温持久性能。TCP 相的形成会消耗大量诸如 Mo 和 W 等强化元素,并造成 TCP 相附近局部的应力集中,进而导致微裂纹在 TCP 相附近形成,损害高温持久性能。图 6 展示了部分典型的 TCP 相形貌^[93],在 950 °C 长时间服役过程中,由于 W 和 Mo 含量的差异,合金中可能析出不同种类的 TCP 相。

TCP 相的形成主要与 TCP 相形成元素在基体相中的过饱和度、TCP 相和基体相的界面能以及相关元素的扩散速率有关。镍基单晶高温合金中常见的 TCP 相主要为 σ 相 ($\text{Cr}_{46}\text{Fe}_{54}$)、 μ 相 (Mo_6Co_7) 和 P 相 ($\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$)^[94]。Mo 和 W 作为典型的 TCP 相形成元素,对其对于 TCP 相的影响已经有了较为广泛的研究。Mo 和 W 是 μ 相形成元素^[80,95],Mo 还会加剧 P 相的析出^[93-94,96-97],特别是高 Mo/W 比可以显著促进 P

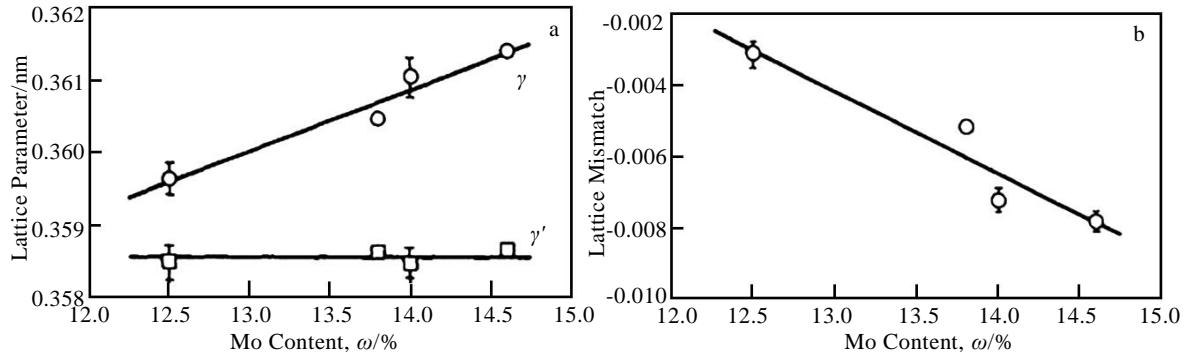


图 5 Mo 含量对 γ/γ' 两相晶格常数和错配度的影响

Fig.5 Lattice parameters for γ and γ' phases as a function of Mo content (a); lattice misfit as a function of Mo content (b)^[91]

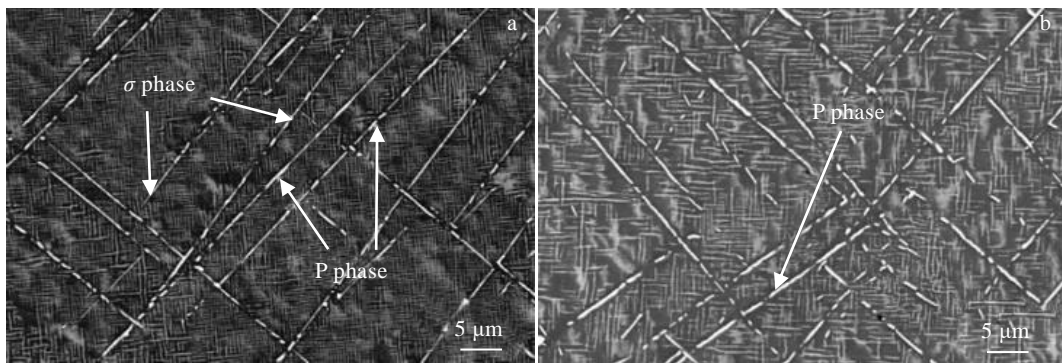


图 6 在 950 °C 长时间热暴露后析出的不同类型的 TCP 相

Fig.6 Different types of TCP phases after thermal exposure at 950 °C for 500 h (a) and 1000 h (b)^[93]

相的析出^[98],而且 Mo 对 TCP 相的影响要大于 W^[95,99]。图 7 的 EDS 面扫描结果显示 P 相中富 Mo、W 和 Re,合金中过高含量的 Mo 或 W 会导致 TCP 相形成元素的过饱和,从而更容易析出 TCP 相,对组织稳定性造

成负面的影响^[51,63,100-104]。Mo 和 W 还可以影响 Re 等元素的两相分配行为,从而进一步影响 TCP 相的形核。因此,考虑到合金的组织稳定性,限制 Mo 和 W 的总含量是很关键的。

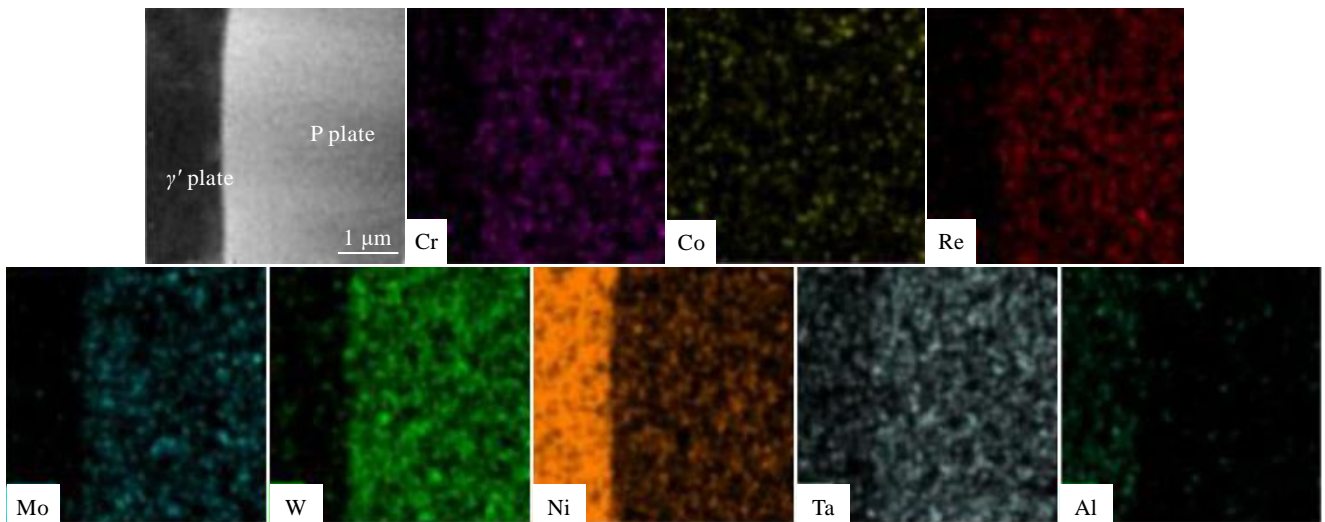


图 7 P 相 HADDF 像及 EDS 元素分析

Fig.7 HADDF image and composition analysis by the super-X large solid angle EDS mapping of P phase^[100]

Mo 和 W 也会影响 TCP 相的形核数量与尺寸。Mo 和 W 的扩散速率较低，而元素扩散速率和 TCP 相的形核速率之间的竞争会影响 TCP 相的数量和尺寸^[105-106]。图 8 中展示了高 Cr 和高 Mo 合金中的 TCP 相析出情况^[107]，高 Mo 合金中的 TCP 相尺寸较小，但是数量比高 Cr 合金明显更多，说明高 Mo 合金中 TCP 相的形核速率可能更高，TCP 相的数量更多，但是尺寸更小。

TCP 相和基体相之间的晶格错配引起的弹性应变能会引起 TCP 相种类和形貌的变化。Mo 和 W 可以改变基体相和 TCP 相的晶格常数，从而改变 TCP 相和基体之间的错配度，导致 TCP 相呈现不同的形貌^[108]。不同的 TCP 相成分不同，因此 Mo 和 W 对特定 TCP 相和基体相错配的影响也不同。研究发现 W 可以降低 μ/γ 的界面能，使 μ 相形成所需要的能垒更低^[109]。虽然 Mo 是促进 μ 相和 P 相形成的元素，但有研究称 Mo 可以降低 γ/σ 的晶格错配和界面能^[59]，使 σ 相在高温时效的初始阶段更容易析出。

3 W 和 Mo 对蠕变变形及组织的影响

Mo 和 W 作为固溶强化元素，其适量添加可以增

强单晶合金的持久性能。在图 9a 和 9b 中，通过提高 Mo 的含量，合金在 850 °C/500 MPa 和 1100 °C/130 MPa 的持久寿命都有所提高^[44]。W 的影响方面，在 1072 °C/137 MPa 的持久条件下，含 9%W 的单晶合金的寿命比含 7.5%W（均为质量分数）的单晶合金更长^[110]。因此，将从晶格错配、层错能和反相畴界能以及位错演化 3 个角度来概述 W 和 Mo 对合金持久性能的作用机理。

3.1 对错配度的影响

Mo 和 W 的原子半径均大于 Ni，固溶进入 Ni 造成晶格扭曲和剪切模量的变化，从而提高位错运动的阻力。由于 W 在 γ 相和 γ' 相中较为均匀的分配行为，W 对于晶格错配的影响不如 Mo 显著。Mo 导致 γ/γ' 两相的晶格错配绝对值增大，会增加界面应力，使高温下位错运动的阻力加大^[111]。高温持久变形过程中， γ/γ' 相界面会形成密集的位错网，错配度的绝对值越大，位错网的间距更小^[112-113]。在高温下，界面位错网的形成会释放界面应力，密集的位错网会阻碍位错切入 γ' 相^[114]，导致更高的蠕变抗力^[115]。Mo 的添加增加错配度绝对值，可以降低界面位错网的间距^[44,88-89,91]，如图 10 所示，Mo 含量提高增加了位错网的密度，提高了合金的蠕变抗力。

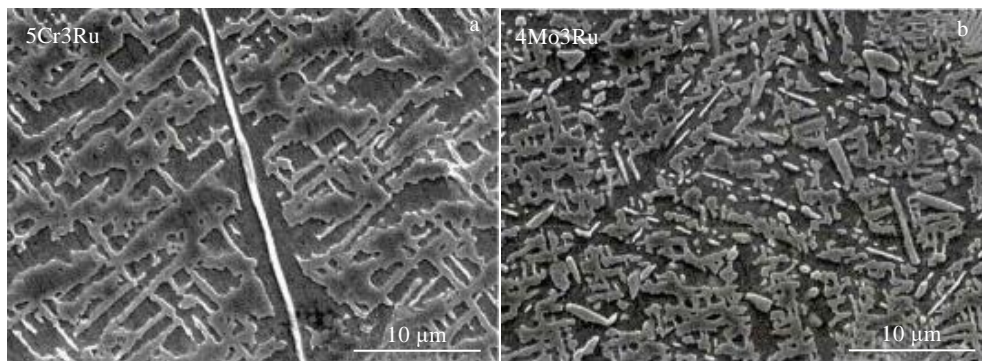


图 8 高 Cr 和高 Mo 单晶高温合金在 1100 °C 热暴露 1000 h 后的微观组织

Fig.8 Microstructures of 5Cr3Ru (a) and 4Mo3Ru (b) superalloys after thermal exposure at 1100 °C for 1000 h^[107]

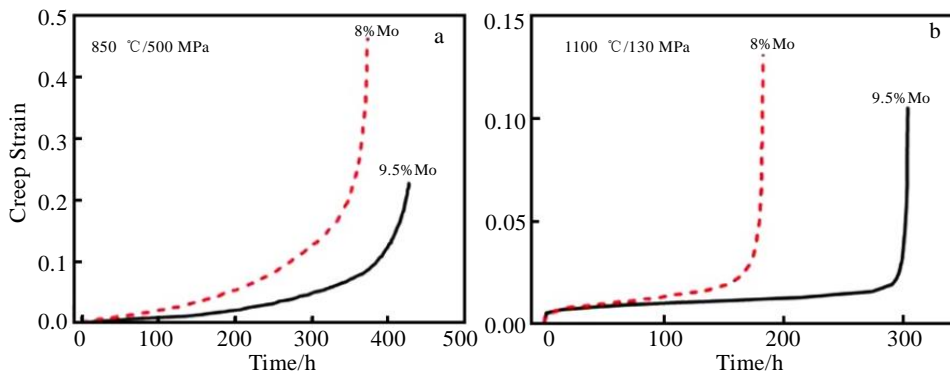


图 9 不同条件下含 9.5%Mo 和含 8%Mo 的合金蠕变曲线对比

Fig.9 Creep curves of superalloys containing 9.5%Mo and 8%Mo at 850 °C/500 MPa (a) and 1100 °C/130 MPa (b)^[44]

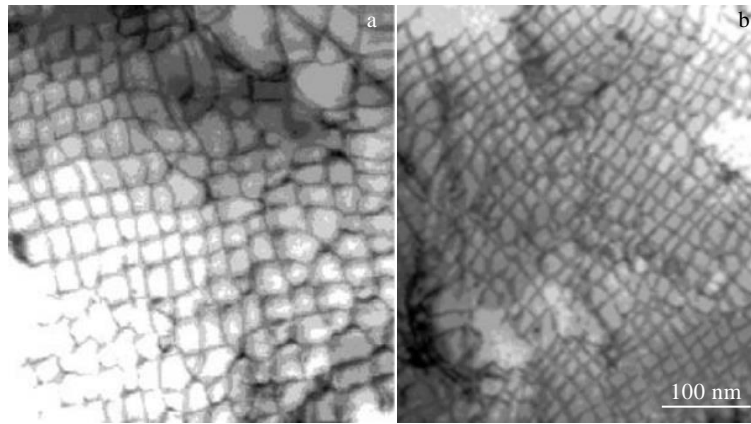


图 10 不同 Mo 含量的高温合金高温持久后形成的位错网

Fig.10 Dislocation networks of superalloys with 2.9%Mo (a) and 3.9% Mo (b) after creep rupture^[88]

同时, 错配度的增加会促进高温持久条件下 γ' 相的筏化过程^[91]。筏化组织形成后, 位错绕过 γ' 相需通过攀移的方式, 相较滑移更加困难, 因此可增加蠕变抗力。Mo 的添加显著增大了错配度, 从而在高温的情况下更容易形成筏化组织^[78]。高温下, 筏化组织的完全形成标志着蠕变第一阶段的结束。

3.2 对层错能和反相畴界能的影响

层错能与合金的持久性能密切相关, γ 相中的层错是由位错反应和分解形成的。随着层错能的降低, 层错的数量和宽度上升, 有效延缓位错的运动。Yang 等人^[116] 计算了多种元素对层错能的影响, γ 相层错能与不同元素含量之间的关系趋势如图 11a 所示, Mo 和 W 的添加单向降低 γ 相中的层错能, 其影响程度接近一致, 因此可以提升持久性能^[11,44,117-118]。也有进一步的计算指出, 在 γ 相层错面上将 Ni 原子替换成 Mo 或者 W 可以明显降低层错能^[119]; 而在高 Mo 的合金体系中, 确实观察到了较多的层错^[120], 并一定程度上提高了持久寿命。

在低温高应力的条件下, 持久过程的强化机理主

要受 γ' 相中层错的影响。根据 γ' 相中层错能 (图 11b) 的计算结果, Mo 在较低含量时增加 γ' 相的层错能, 较高含量时降低 γ' 相层错能; W 的添加单向增加 γ' 相层错能^[116]。也有进一步计算研究表明, Mo 和 W 占据 γ' 相中的 Al 位, 会显著增大层错能^[121-122]。但是部分持久实验中观察到了 Mo 和 W 在 γ' 相层错中的聚集^[123-124], 一般认为这是由 Mo 和 W 降低层错能的趋势驱动的^[125]。实验观察的结果与已有的计算结果存在矛盾, Mo 和 W 对层错能的影响还需要进一步的验证与讨论。

类似地, 持久过程中 $a/2\langle 110 \rangle$ 位错成对切入 γ' 相中, 形成反相畴界 (antiphase domain boundary, APB), 而 APB 能越高, 位错切入 γ' 相的阻力就越大^[126]。Mo 和 W 在 γ' 相中倾向于占据 Al 的位置, W 和 Mo 在 APB 附近的聚集增大 APB 能, 可以增大蠕变抗力^[127]。

3.3 与位错间的相互作用

Mo 和 W 可以降低其他元素的扩散速率, 而位错的攀移与原子的扩散紧密相关, 原子扩散得越慢, 位错攀移也就越慢, 即 Mo 和 W 可以降低位错的攀移速率^[118,128]。特别需要指出的是, Mo 和 W 与位错核心

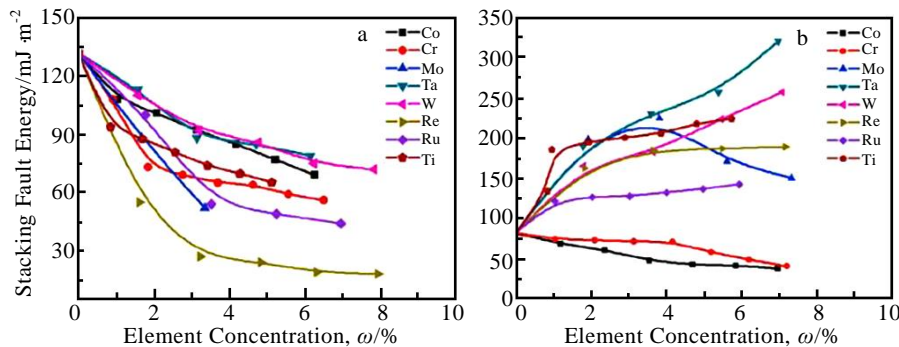


图 11 γ 相和 γ' 相中层错能随不同元素含量变化的变化趋势

Fig.11 Variation curves of the stacking fault energy in γ phase (a) and γ' phase (b) with elements concentrations^[116]

会产生相互作用^[129-130]，从而对位错的运动产生影响。Ding 等人^[131]和 Huang 等人^[132]发现 Mo 在界面位错核心聚集的现象（图 12），元素聚集可以起到钉扎和阻碍位错运动的作用^[133]，但是 Mo 的聚集不如 Re 的聚集显著。此外，Mo 可以聚集在 γ' 相中的位错附近，如图 13 所示。由于 Mo 并非 γ' 相形成元素，有观点认为位错是元素原子的快速扩散通道，这种 Mo 的聚集可能是通过管道运输的方式从 γ 相的位错进入 γ' 相^[134]。同时，图 12b 中展示的位于 γ/γ' 相界面的位错线附近有 Re 和 Mo 的富集，支持了管道运输的观点。然而一些研究者也指出，并未观察到 Mo 和 W 在 γ 相位位错线附近有明显的聚集现象^[135]。W 可以通过与位错核心周围 Ni 原子成键的方式使位错核心更加稳定，并且钉扎位错^[130,136]；两相界面处的富 W 原子团簇可以有效阻碍位错运动，进而增强持久性能^[69]。因此，Mo 和 W 以何种方式与位错交互作用还需要更深入的研究。

4 Mo 和 W 在其他方面的影响

4.1 对凝固缺陷的影响

在镍基单晶高温合金凝固过程中，往往容易形成杂晶、雀斑、缩松以及晶向偏离等凝固缺陷^[137]。Mo 和 W 可以通过影响凝固特性，从而影响凝固过程中缺陷的形成。对于缩松的形成，结晶温度间隔区间较小的合金往往不易产生缩松^[137]。而 Mo 和 W 的添加影响合金液相线和固相线，调控 Mo 和 W 的含量或比例可以影响结晶温度区间，从而影响缩松的含量。合金中难熔元素含量越高，比如高 Re 和 W 含量，会造成晶体取向难以控制，形成偏离 $\langle 001 \rangle$ 取向较大的单晶^[137-138]。类似地，难熔元素含量高可能也会促进杂晶的形成，这与凝固时的过冷度有一定关联^[139]。一般 W

含量的上升会导致雀斑数量的上升，W 和 Re 等重元素在凝固过程中偏析严重，导致合金密度反转，增加热对流，从而加剧雀斑的形成^[140-142]，适量的加入 C 元素和 Ta 元素可以减轻密度反转，从而减少雀斑的形成^[141,143]。

4.2 对抗氧化性能和抗热腐蚀性能的影响

镍基单晶高温合金在高温服役过程中的氧化行为，可在氧化裂纹区域引发疲劳断裂，因此提升单晶合金抗氧化性很关键^[1]。单晶高温合金主要依靠致密的 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 氧化层提供抗氧化性，而 Mo 和 W 形成的氧化物（ MoO_3 和 WO_3 ）在高温下易挥发，不利于抗氧化性的维持^[144-146]。在复杂的高温合金体系中，Mo 和 W 与其他元素的相互作用可能会减弱其对抗氧化性的影响。致密 Al_2O_3 层的形成可以通过延缓 Mo 原子的扩散阻碍 MoO_3 氧化物的挥发，从而延缓进一步氧化以及强化元素的流失^[144]；然而 Mo 和 W 也阻碍致密 Cr_2O_3 氧化层的形成，削弱合金^[147-148]抗氧化性。W 和其他元素的相互作用对氧化行为影响较为复杂，W 因高价态可以在形成氧化物时大量消耗氧元素，从而一定程度阻碍合金内部元素与氧接触^[149]；然而 W 含量的上升会促进多孔 $\text{NiO}+\text{NiWO}_4$ 混合氧化层形成，不利于抗氧化性的维持，而提高 Cr 和 Al 的含量可以消除这种不利影响^[150]。

热腐蚀是指在高温下硫酸钠、氯化钠等无机盐破坏合金表面保护性氧化层，导致合金加速腐蚀^[151]。Mo 和 W 一般也不利于抗热腐蚀性的维持^[152-153]。高温下，Mo 和 W 形成的 MoO_3 和 WO_3 可以与无机盐中的 SO_4^{2-} 反应形成 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} ，导致合金表面与无机盐接触的位置呈酸性，加速 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 保护性氧化层的分解，进而加速氧化腐蚀^[154-155]。综上可以推断，Mo 和 W 对单晶高温合金的抗氧化和抗热腐蚀性不利，合金设计过程中应避免过高含量的添加。

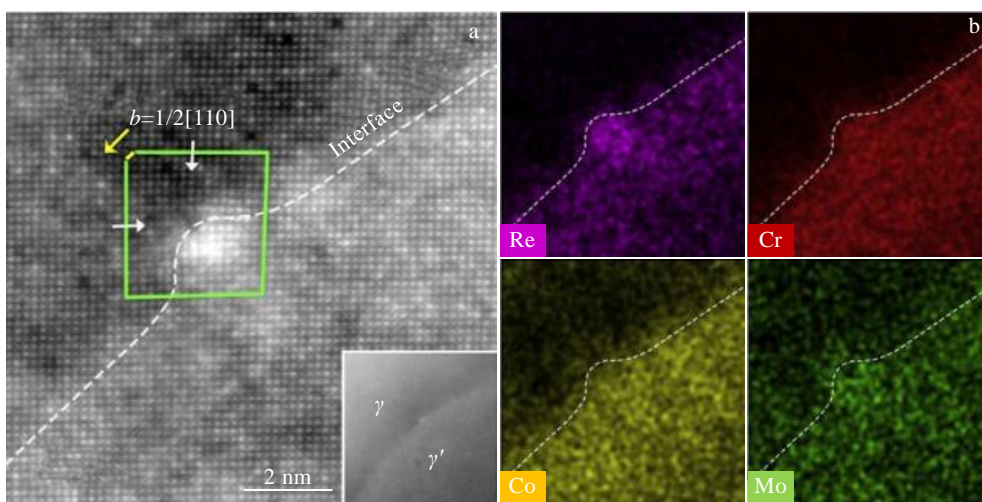


图 12 界面处位错的高分辨 TEM 像及元素聚集情况

Fig.12 High resolution TEM image (a) and EDS elements mappings (b) of an interfacial dislocation core^[131]

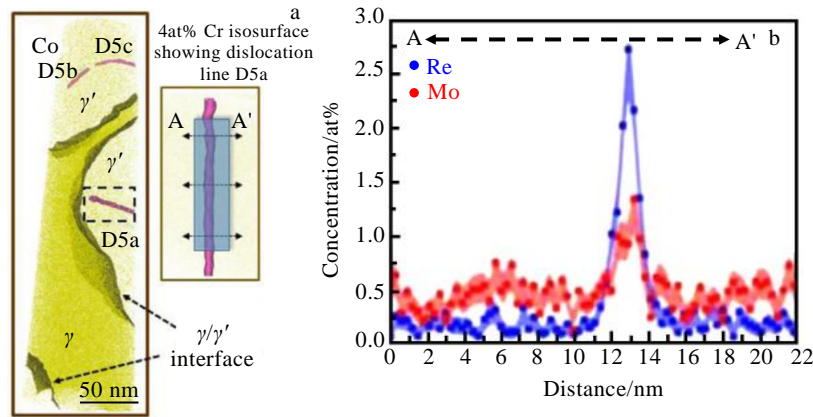
图 13 γ' 相中位错线附近的元素聚集情况

Fig.13 Elemental segregations near the dislocations in γ' phase: (a) results of APT reconstruction showing three dislocations (enlarged view of dislocation D5a is showing on the right side); (b) composition profiles of Re and Mo near dislocation D5a^[134]

5 总结与展望

Mo 和 W 在镍基单晶高温合金中的作用和机理已得到了较为广泛的研究, 获得了 Mo 和 W 对其他合金元素在枝晶之间和 γ/γ' 相两相之间分布的影响规律, 对 γ 相和 γ' 相两相结构、TCP 相的析出、高温持久性能的影响, 以及对凝固缺陷的作用和对抗氧化、抗热腐蚀性的影响机理。然而由于合金体系的复杂性, 许多关于 Mo 和 W 的影响机理还有不一致性: 一方面是关于 Mo 和 W 之间以及与其他元素之间的协同作用有差异, 协同作用在元素的偏析、两相元素分配以及元素对位错和层错的作用上都有体现。在不同的复杂体系合金中, 不同元素间的协同作用可能导致不同的结果, 使得合金的设计以及具体机理的探索更加困难。目前很多关于元素作用规律的研究是在简单模型合金体系中进行的, 鉴于 Mo 和 W 与其他元素之间协同作用的复杂性, 需在多元的单晶高温合金中继续探索这 2 种元素对微观组织和性能的作用机制, 为新型合金的设计提供参考。另一方面是关于 Mo 和 W 在蠕变抗力方面的作用机理, Mo 和 W 对镍基单晶高温合金低温蠕变性能的影响机理仍不明确, 它们与位错和层错这样的缺陷之间的相互作用仍然缺乏电子显微学的证据。未来应结合高分辨电子显微镜等手段以及更加完善的计算模型, 解释 Mo 和 W 在镍基单晶高温合金中与位错和层错等微观缺陷的相互作用机理。在低密度高性能镍基单晶高温合金的设计中, 往往需要降低 Re 和 Ru 的含量, 应结合 Mo 和 W 以及其他元素之间的协同作用, 更合理地调整 Mo 和 W 的总含量, 实现对 Re 和 Ru 等贵金属元素的部分替代, 从而在保证合金高性能的同时, 降低合金的成本和密度。

参考文献 References

- [1] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006: 1
- [2] Wright I G, Gibbons T B. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32 (16): 3610
- [3] Zhang X S, Chen Y J, Hu J L. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2018, 97: 22
- [4] Long H B, Mao S C, Liu Y N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 203
- [5] Ma Wenyu(马文有), Han Yafang(韩雅芳), Li Shusuo(李树索) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2006, 42(11): 1191
- [6] Zhou T J, Ding H S, Ma X P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 725: 299
- [7] Fleischmann E, Miller M K, Affeldt E *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 87: 350
- [8] Yang D Y, Jin T, Zhao N R *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2006, 22 (2): 169
- [9] Yoo Y S, Jo C Y, Jones C N. *Materials Science and Engineering A* [J], 2002, 336 (1-2): 22
- [10] Sato A, Harada H, Yeh A C *et al. Superalloys 2008*[C]. Pennsylvania: TMS, 2008: 131
- [11] Yuan Y, Kawagishi K, Koizumi Y *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2014, 608: 95
- [12] Pollock T M, Tin S. *Journal of Propulsion and Power*[J], 2006, 22 (2): 361
- [13] Kablov E N, Petrushin N V. *Superalloys 2008*[C]. Pennsylvania: TMS, 2008: 901
- [14] Erickson G L. *JOM*[J], 1995, 47 (4): 36
- [15] Heckl A, Neumeier S, Cenanovic S *et al. Acta Materialia*[J],

- 2011, 59(17): 6563
- [16] Sato A, Harada H, Yokokawa T *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 54(9): 1679
- [17] Du Yunling(杜云玲), Niu Jianping(牛建平), Wang Xinguang(王新广) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(4): 1248
- [18] MacKay R A, Gabb T P, Smialek J L *et al. JOM*[J], 2010, 62(1): 48
- [19] Collier J P, Keefe P W, Tien J K. *Metallurgical Transactions A*[J], 1986, 17(4): 651
- [20] MacKay R A, Gabb T P, Nathal M V. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 582: 397
- [21] MacKay R A, Gabb T P, Smialek J L *et al. Alloy Design Challenge: Development of Low Density Superalloys for Turbine Blade Applications*, NASA/TM-2009-215819[R]. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2013
- [22] Yang Dayun(阳大云), Zhang Xuan(张 炫), Jin Tao(金 涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1295
- [23] Zhang L F, Huang Z W, Jiang L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 481
- [24] Ai C, Liu L, Zhang J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 754: 85
- [25] Ru Y, Zhang H, Pei Y L *et al. Materialia*[J], 2019, 6: 100278
- [26] Wollmer S, Mack T, Glatzel U. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 319: 792
- [27] Cui R J, Huang Z H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(8): 2079
- [28] Wang F, Ma D, Buhrig-Polaczek A. *Materials Characterization*[J], 2017, 127: 311
- [29] Fuchs G E, Boutwell B A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 333(1-2): 72
- [30] Wills V A, McCartney D G. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 145(2): 223
- [31] Ai C, Li S S, Liang Y F *et al. Progress in Natural Science-Materials International*[J], 2015, 25 (4): 353
- [32] Sudbrack C K, Isheim D, Noebe R D *et al. Microscopy and Microanalysis*[J], 2004, 10(3): 355
- [33] Nathal M V, Ebert L J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16 (10): 1849
- [34] Hobbs R A, Tin S, Rae C M F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(10): 2761
- [35] Pang H T, Zhang L J, Hobbs R A *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43A(9): 3264
- [36] Caldwell E C, Fela F J, Fuchs G E. *JOM*[J], 2004, 56(9): 44
- [37] Kearsey R M, Beddoes J C, Jones P *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12(7-9): 903
- [38] Shi Q Y, Ding X F, Wang M L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(4): 1833
- [39] Kearsey R M, Beddoes J C, Jaansalu K M *et al. Superalloys 2004*[C]. Pennsylvania: TMS, 2004: 801
- [40] Popovic J, Broz P, Bursik J. *Intermetallics*[J], 2008, 16(7): 884
- [41] Bursik J, Broz P, Picha R. *Intermetallics*[J], 2003, 11(5): 483
- [42] Zhou S H, Wang Y, Jiang C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 397(1-2): 288
- [43] Jin Y, Chaturvedi M C, Han Y F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 225(1-2): 78
- [44] Liang Y F, Li S S, Ai C *et al. Progress in Natural Science-Materials International*[J], 2016, 26(1): 112
- [45] Zheng Liang(郑 亮). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(10): 1566
- [46] Zheng L. *Scripta Materialia* [J], 2005, 53(8): 943
- [47] Ru Y, Li S S, Pei Y L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 662: 431
- [48] Volek A, Pyczak F, Singer R F *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 52 (2): 141
- [49] Kainuma R, Ohnuma I, Ishida K. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*[J], 1997, 94 (5): 978
- [50] Chen W L, Xing W W, Ma H *et al. Calphad*[J], 2018, 61: 41
- [51] Dubiel B, Indyka P, Kalemba-Rec I *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 693
- [52] Liu S H, Wen M R, Li Z *et al. Materials & Design*[J], 2017, 130: 157
- [53] Ding Q Q, Lao Z Z, Wei H *et al. Intermetallics*[J], 2020, 121: 106 772
- [54] Jiang C, Gleeson B. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55 (5): 433
- [55] Ruban A V, Skriver H L. *Solid State Communications*[J], 1996, 99 (11): 813
- [56] Raju S, Mohandas E, Raghunathan V S. *Scripta Materialia*[J], 1996, 34 (11): 1785
- [57] Amouyal Y, Mao Z G, Booth-Morrison C *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(4): 3
- [58] Amouyal Y, Mao Z G, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(18): 5898
- [59] Liu X G, Wang L, Lou L H, *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31(2): 143
- [60] Rettig R, Heckl A, Singer R F. *Advanced Materials Research*[J], 2011, 278 (11): 180
- [61] Shi Z X, Li J R, Liu S Z. *International Journal of Minerals,*

- Metallurgy, and Materials*[J], 2012, 19(11): 1004
- [62] Heilmaier M. *Volume 278 of Euro Superalloys 2010*[M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2011: 60
- [63] Gao S, Zhou Y Z, Li C-F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 671: 458
- [64] Shu D L, Tian S G, Tian N, *et al. Materials & Design*[J], 2017, 132: 198
- [65] Kitashima T, Yokokawa T, Yeh A C *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(6): 779
- [66] Wang J, Zhang L-T, Chen K *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21 (7): 1513
- [67] Zhang S M, Yu J G, Huang Z Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45 (5): 1147
- [68] Amouyal Y, Mao Z G, Seidman D N. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(20): 201 905
- [69] Zhao K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 742: 23
- [70] Ge B H, Luo Y S, Li J R *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63 (10): 969
- [71] Shu D L, Tian S G, Liu L R *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 141: 433
- [72] Zhao X B, Liu L, Zhang W G *et al. Materials Letters*[J], 2009, 63(30): 2635
- [73] Yang Dayun(阳大云). *Study on the Interaction Mechanism of Cobalt, Tungsten and Titanium in Nickel-Based Single Crystal Superalloy*(钴、钨和钛在镍基单晶高温合金中作用机制的研究)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, 2005
- [74] Matache G, Stefanescu D M, Puscasu C *et al. International Journal of Cast Metals Research*[J], 2016, 29(5): 303
- [75] Huang Y Y, Mao Z G, Noebe R D *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 121: 288
- [76] Sudbrack C K, Ziebell T D, Noebe R D *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56(3): 448
- [77] Ritter N C, Sowa R, Schauer J C *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49A(8): 3206
- [78] Hu Pinpin(胡聘聘), Chen Jingyang(陈晶阳), Feng Qiang(冯强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(2): 332
- [79] MacKay R A, Gabb T P, Garg A *et al. Materials Characterization*[J], 2012, 70: 83
- [80] Jiang H, Liu C, Dong J X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 821: 153 217
- [81] Shin G S, Yun J Y, Park M C *et al. Materials Characterization*[J], 2014, 95: 180
- [82] Wang B, Zhang J, Huang T W *et al. Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(21): 3381
- [83] Pan Y M, Zhang L F, Huang Z W *et al. Materials Letters*[J], 2019, 241: 210
- [84] Wang B, Zhang J, Huang T W *et al. Materials Science and Technology*[J], 2017, 33(3): 377
- [85] Wang Bo(王 博), Zhang Jun(张 军), Pan Xuejiao(潘雪娇) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53 (3): 298
- [86] Qiu Y Y. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(12): 1961
- [87] Goodfellow A J, Galindo-Nava E I, Christofidou K A *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 153: 290
- [88] Koizumi Y, Kobayashi T, Yokokawa T *et al. Superalloys 2004* [C]. Pennsylvania: TMS, 2004: 35
- [89] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35A (6): 1911
- [90] Jiang F S, Yu H, Hu Qi M *et al. Solid State Communications*[J], 2020, 310: 113 852
- [91] MacKay R A, Nathal M V, Pearson D D. *Metallurgical Transactions A*[J], 1990, 21(2): 381
- [92] Tian Sugui(田素贵), Xia Dan(夏 丹), Li Tang(李 唐) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(4): 12
- [93] Huo J J, Shi Q Y, Zheng Y R *et al. Materials Characterization*[J], 2017, 124: 73
- [94] Karunaratne M S A, Rae C M F, Reed R C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(10): 2409
- [95] Zheng Yunrong(郑运荣). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(12): 1242
- [96] Pang H T, Hobbs R A, Stone H J *et al. Advanced Materials Research*[M]. Switzerland: Trans Tech Publication Ltd, 2011: 54
- [97] Rae C M F, Reed R C. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(19): 4113
- [98] Rae C M F, Karunaratne M S A, Small C J *et al. Superalloys 2000*[C]. Pennsylvania: TMS, 2000: 767
- [99] Hobbs R A, Brewster G J, Rae C M F *et al. Superalloys 2008*[C]. Pennsylvania: TMS, 2008: 171
- [100] Long H B, Liu Y N, Mao S C *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 157: 100
- [101] Pollock T M. *Materials Science and Engineering B*[J], 1995, 32(3): 255
- [102] Yang J X, Zheng Q, Sun X F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 465(1-2): 100
- [103] Shi Zhenxue(史振学), Liu Shizhong(刘世忠), Li Jiarong(李

- 嘉荣). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2013, 37(11): 82
- [104] Yin B, Xie G, Lou L H *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 173: 1
- [105] Cheng K Y, Jo C Y, Jin T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 536: 7
- [106] Lv X Z, Zhang J X, Feng Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 853
- [107] Ma Shiyu(马世玉). *Microscopy and Simulation Calculations of TCP Phases and Dislocations in Nickel-Base Single Crystal Superalloys*(镍基单晶高温合金中 TCP 相和位错的显微学与模拟计算研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2018
- [108] Long H B, Liu Y N, Mao S C *et al. Intermetallics*[J], 2018, 94: 55
- [109] Jin H X, Zhang J X, Zhang Y J *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106 556
- [110] Xia Dan(夏丹). *Effects of Element W on Microstructure Stability and Creep Properties of Nickel-Base Superalloys*(元素 W 对镍基单晶合金组织稳定性及蠕变性能的影响)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2008
- [111] Liang Shuang(梁爽), Tian Sugui(田素贵), Liu Zhixin(刘智鑫) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(5): 911
- [112] Zhang J, Li J G, Jin T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(13-14): 3051
- [113] Zhang J X, Wang J C, Harada H *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(17): 4623
- [114] Huang Y S, Wang X G, Cui C Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 773: 138 886
- [115] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33(12): 3741
- [116] Yang W C, Qu P F, Sun J C *et al. Vacuum*[J], 2020, 181: 109 682
- [117] Siegel D J. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(12): 121 901
- [118] Yu X X, Wang C Y. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(19): 5914
- [119] Hu P, Zhao W Y, Sun Z M. *Computational Materials Science*[J], 2019, 166: 187
- [120] Huo J J, Shi Q Y, Feng Q. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 693: 136
- [121] Eurich N C, Bristowe P D. *Scripta Materialia*[J], 2015, 102(15): 87
- [122] Wen Y F, Sun J, Huang J. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(3): 661
- [123] Viswanathan G B, Shi R, Genc A *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 5
- [124] Smith T M, Esser B D, Good B *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49A(9): 4186
- [125] Barba D, Smith T M, Miao J *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49A(9): 4173
- [126] Yan H J, Tian S G, Zhao G Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 768: 138 437
- [127] Smith T M, Good B S, Gabb T P *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 172: 55
- [128] Proebstle M, Neumeier S, Feldner P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 676: 411
- [129] Liu F H, Wang C Y. *Chinese Physics B*[J], 2017, 26(7): 076 104
- [130] Geng C Y, Wang C Y, Yu T. *Physica B-Condensed Matter*[J], 2005, 358(1-4): 314
- [131] Ding Q Q, Li S Z, Chen L-Q *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 154: 137
- [132] Huang M, Cheng Z Y, Xiong J C *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 76: 294
- [133] Sun F, Zhang J X, Mao S C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 618(14): 750
- [134] Wu X X, Makineni S K, Kontis P *et al. Materialia*[J], 2018, 4: 109
- [135] Xia W S, Zhao X B, Yue Q Z *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 206: 116 653
- [136] Ma S Y, Zhang J X. *Progress in Natural Science-Materials International*[J], 2016, 26(6): 636
- [137] Zhao Xinbao(赵新宝), Liu Lin(刘林), Yang Chubin(杨初斌) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2012(1): 93
- [138] D'Souza N, Ardakani M G, Wagner A *et al. Journal of Materials Science*[J], 2002, 37(3): 481
- [139] Zhang Xiaoli(张小丽), Zhou Yizhou(周亦胄), Jin Tao(金涛) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(10): 1229
- [140] Tin S, Pollock T M, King W T. *Superalloys 2000*[C]. Pennsylvania: TMS, 2000: 201
- [141] Tin S, Pollock T M, Murphy W H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(7): 1743
- [142] Pollock T M, Murphy W H, Goldman E H *et al. Superalloys 1992*[C]. Pennsylvania: TMS, 1992: 125
- [143] Pollock T M, Murphy W H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1996, 27(4): 1081
- [144] Qin L, Pei Y L, Li S S *et al. Corrosion Science*[J], 2017,

- 129: 192
- [145] Wang Xiaoguang(王效光), Li Jiarong(李嘉荣), Shi Zhenxue(史振学) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2493
- [146] Smialek J L, Garg A, Gabb T P *et al. Metals*[J], 2015, 5(4): 2165
- [147] Espevik S, Rapp R A, Daniel P L *et al. Oxidation of Metals*[J], 1980, 14(2): 85
- [148] Park S J, Seo S M, Yoo Y S *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2015, 2015: 929 545
- [149] Park S J, Lee K H, Seo S M *et al. Rare Metals*[J], 2020, 39(8): 918
- [150] Yun D W, Seo S M, Jeong H W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 710: 8
- [151] Song Peng(宋 鹏). *Study on the Hot Corrosion Behavior of Three Ni-base Single Superalloys*(3种镍基单晶高温合金的热腐蚀行为研究)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020
- [152] Murata Y, Hashizume R, Yoshinari A *et al. Superalloys 2000*[C]. Pennsylvania: TMS, 2000: 285
- [153] Peters K R, Whittle D P, Stringer J. *Corrosion Science*[J], 1976, 16(11): 791
- [154] Pettit F S, Meier G H. *Superalloys 1984*[C]. Pennsylvania: 1984: 651
- [155] Wang Jian(王 健), Li Chenhao(李辰昊), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al. Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2014, 44(6): 26

Research Progress of Effects of Mo and W on Microstructure and Key Properties of Ni-based Single Crystal Superalloys

Cheng Yuan, Zhao Xinbao, Yue Quanzhao, Xia Wanshun, Gu Yuefeng, Zhang Ze
(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Ni-based single crystal superalloys have been widely applied to turbine blades of aero-engines due to the improved mechanical properties at high temperatures. Great progresses have been made on alloy design and the sixth-generation Ni-based single crystal superalloys have been developed in the last decades. However, the contents of rare elements, such as Re and Ru, increase consistently. Additions of rare elements lead to the increases in cost and density of superalloys, which is not beneficial to massive application of alloys. Mo and W are potent solid-solution strengtheners with lower cost, and they can serve as main strengtheners in single crystal superalloys with low densities and cost. The effects of Mo and W on single crystal superalloys have been widely researched. This paper reviewed the effects of Mo and W on distributions of elements, microstructures of γ phase and γ' phase, microstructural stability, creep resistance, solidification defects and oxidation and hot corrosion resistance at high temperatures. Finally, the current shortcomings of related research were analyzed and the potential direction of future research was proposed.

Key words: Ni-based single crystal superalloys; Mo; W; microstructure; creep behavior

Corresponding author: Zhao Xinbao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, E-mail: superalloys@zju.edu.cn